

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

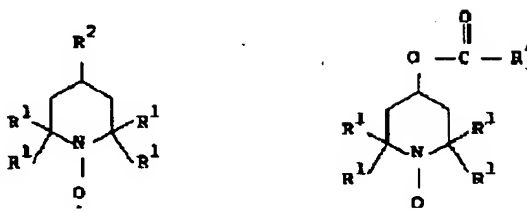
PUBLICATION NUMBER : 09328444  
 PUBLICATION DATE : 22-12-97  
 APPLICATION DATE : 07-06-96  
 APPLICATION NUMBER : 08145880

APPLICANT : HAKUTO CO LTD;

INVENTOR : NAKAMURA SOTARO;

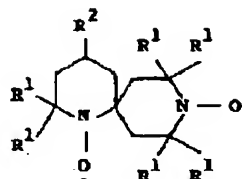
INT.CL. : C07C 19/01 C07C 17/42 C07C 21/18

TITLE : DEGRADATION RETARDER OF  
 CHLORINATED HYDROCARBON AND  
 RETARDATION OF DEGRADATION

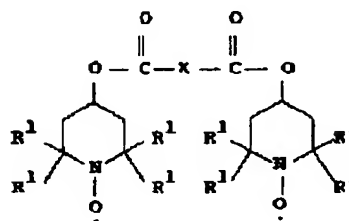


I

II



III



IV

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain degradation retarder of a chlorinate hydrocarbon comprising pyperidine-1-oxyl group, capable of efficiently retarding a degradation of chlorinated hydrocarbons when purifying by a distillation or storing.

SOLUTION: This degradation retarder consists essentially of pyperidine-1-oxyl group of formula I, II, III and IV ( $R^1$  is a 1-3C alkyl;  $R^2$  is H, OH or  $OR^3$ ;  $R^3$  is a 1-3C alkyl or phenyl;  $R^4$  is H or a 1-17C alkyl; X is a 1-8C alkylene or phenylene). The addition amount of the compound based on the amount of the chlorinated hydrocarbon is 0.05-200wt.ppm, especially 1-20wt.ppm. The pyperidine-1-oxyl group prevents the plugging of the pipeline of a distillation equipment because not forming a solid salt and can efficiently retard the degradation of the chlorinated hydrocarbon so can improve the purity of the chlorinated hydrocarbons further stabilize the process and facilitate a safety operation of the equipment.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328444

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	19/01	7106 -4H	C 0 7 C	19/01
	17/42	7106 -4H		17/42
	21/18	7106 -4H		21/18

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-145880

(22) 出願日 平成8年(1996)6月7日

(71) 出願人 000234166

伯東株式会社

東京都新宿区新宿1丁目1番13号

(72) 発明者 中島 定男

三重県四日市市別名6-6-9 伯東株式会社四日市研究所内

(72) 発明者 谷崎 青磁

三重県四日市市別名6-6-9 伯東株式会社四日市研究所内

(72) 発明者 中村 宗太郎

三重県四日市市別名6-6-9 伯東株式会社四日市研究所内

(74) 代理人 弁理士 田中 政浩

(54) 【発明の名称】 塩素化炭化水素類の分解抑制剤および分解抑制方法

(57) 【要約】

【課題】 塩素化炭化水素類の製造・精製・貯蔵設備において、塩素化炭化水素類の分解を抑制する方法を提供する。そして塩素化炭化水素類の純度を高め、工程の安定化、装置の安全運転を容易にする。

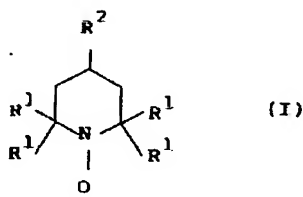
【解決手段】 ピペリジン-1-オキシル類を主成分とする塩素化炭化水素類の分解抑制剤であり、この分解抑制剤を塩素化炭化水素類の製造・精製・貯蔵設備に添加することにより構成されている。

## 【特許請求の範囲】

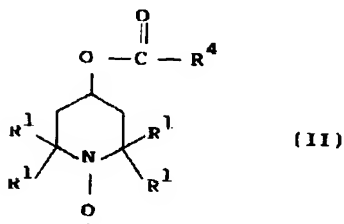
【請求項1】 ピペリジン-1-オキシド類を主成分とする塩素化炭化水素類の分解抑制剤。

【請求項2】 ピペリジン-1-オキシド類が、下記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)〔式中、 $R^1$ は炭素数1～3のアルキル基、 $R^2$ はH、OH基あるいは $OR^3$ 基( $R^3$ は炭素数1～3のアルキル基あるいはフェニル基)、 $R^4$ はHあるいは炭素数1～17のアルキル基、Xは炭素数1～8のアルキレン基あるいはフェニレン基を示す〕で示される化合物群の少なくとも1種である請求項1記載の塩素化炭化水素類の分解抑制剤。

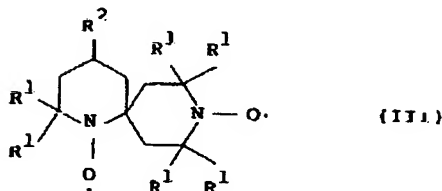
## 【化1】



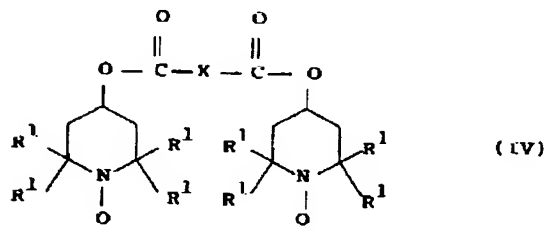
## 【化2】



## 【化3】



## 【化4】



【請求項3】 塩素化炭化水素類の製造・精製・貯蔵設備において、該塩素化炭化水素類中に請求項1または2記載のピペリジン-1-オキシド類を添加することを特徴とする塩素化炭化水素類の分解抑制方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩素化炭化水素類の分解抑制剤および塩素化炭化水素類の製造・精製・貯蔵工程における分解抑制方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】塩素化炭化水素類は、各種石油化学製品の原料として、溶媒として、あるいは洗浄溶剤として産業界では広く用いられている。この塩素化炭化水素類は、熱や光に対する安定性が十分でなく、特に水分、酸成分の不純物質や、さらに微量の塩化第二鉄のようなLewis酸の存在では分解が著しく促進されることが知られている。塩素化炭化水素類が分解すると、その分解物により製品純度を悪くするばかりか、製品生成収率の低下、さらに分解に伴って生じる塩化水素による機器の損傷など多くの弊害をもたらす。この分解を抑制するために、炭酸ナトリウムやアミン類(例えば特公平6-92324号公報)等のアルカリ性物質を添加する方法が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、炭酸ナトリウムやアミン類等のアルカリ性物質は発生する塩化水素と反応して固体の塩を生成し、これが蒸留装置の配管の閉鎖をもたらしたり、溶媒や洗浄溶剤として使用される場合も汚染をもたらすなどの弊害を内包しているのが実情であった。

【0004】本発明の目的は、かかる塩素化炭化水素類の蒸留精製、貯蔵の際の分解を抑制し、塩素化炭化水素類の純度を高め、工程の安定化、装置の安全運転を容易にするための分解抑制剤および分解抑制方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる塩素化炭化水素類の分解機構を考察し、新しいタイプの分解抑制剤の開発について鋭意検討を重ねた結果、ピペリジン-1-オキシド類がこの目的に合致し、しかも固体の塩を生成せず、従って蒸留装置の配管の閉鎖をもたらすことがなく、極めて効率よく分解を抑制できることを見だし本発明をなすに至った。

【0006】すなわち、本発明は、ピペリジン-1-オキシド類を主成分とする塩素化炭化水素類の分解抑制剤およびこれを用いる塩素化炭化水素類の分解抑制方法である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

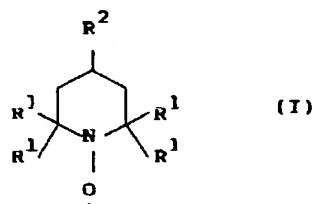
【0008】本発明における塩素化炭化水素類は、炭素数1～10の鎖状及び環状の塩素化炭化水素類である。具体的にはメチルクロライド、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素の炭素数1の塩素化炭化水素類、エチルクロライド、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタンの炭素数2の

塩素化飽和炭化水素、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トランスジクロルエチレン、シスジクロルエチレン、トリクロルエチレン、パークロルエチレンの炭素数2の塩素化不飽和炭化水素、モノクロルプロパン、ジクロルプロパン、トリクロルプロパン、クロルプロピレン等炭素数3の塩素化飽和炭化水素および塩素化不飽和炭化水素、ならびにクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、クロルトルエン、クロルナフタレン等の環状塩素化炭化水素類等である。

【0009】本発明におけるピペリジン-1-オキシル類は、好ましくは一般式(I)、(II)、(III)、(IV)で示される化合物である。

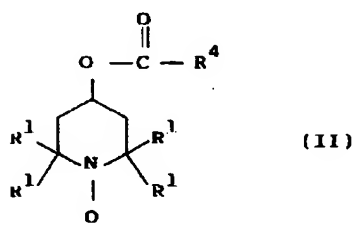
【0010】

【化5】



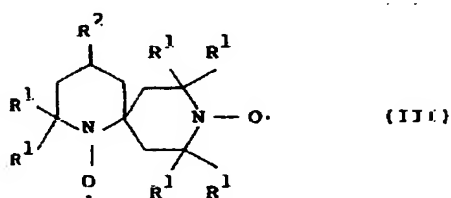
【0011】

【化6】



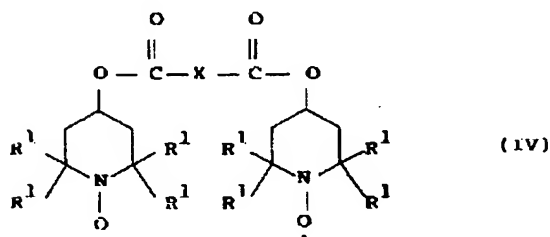
【0012】

【化7】



【0013】

【化8】



【0014】R<sup>1</sup>は炭素数1～3のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基である。R<sup>2</sup>はH、OH基あるいはOR<sup>3</sup>基であり、R<sup>3</sup>は炭素数1～3のアルキル基あるいはフェニル

基であり、炭素数1～3のアルキル基は具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基である。R<sup>4</sup>はHあるいは炭素数1～17のアルキル基であり、炭素数1～17のアルキル基は具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、ブチル基、ペンチル(アミル)基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘプタデシル基などである。Xは炭素数1～8のアルキレン基またはフェニレン基であり、炭素数1～8のアルキレン基は具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ヘキシレン基などである。

【0015】このようなピペリジン-1-オキシル類を具体的に例示すると、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-メトキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-エトキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-フェノキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-カルボキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル、1, 9-ジアザ-2, 2, 8, 8, 10, 10-ヘキサメチル-4-ヒドロキンスピロ[5.5]・ウンデカン-1, 9-ジオキシル、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-N, N'-ジオキシルセバケートが挙げられる。

【0016】本発明におけるピペリジン-1-オキシル類の適用は、これらピペリジン-1-オキシル類の1種または2種以上を、適当な溶剤に溶解して添加するのがよく、好ましくは対象とする塩素化炭化水素類と同じものを溶剤に用いる。

【0017】ピペリジン-1-オキシル類の添加量は、対象とする塩素化炭化水素類の種類、対象とする製造、精製、貯蔵設備の操作条件等により異なり一概に限定することは出来ないが、一般的には塩素化炭化水素類に対し0.05～200重量ppm、好ましくは0.5～20重量ppm、さらに好ましくは1～20重量ppmである。0.05重量ppmより少ないと本発明の目的が十分に発揮されず、他方200重量ppmより多いと効果は充分にあるが、添加量の割に効果が大きくなりず、経済的見地から好ましくない。

【0018】ピペリジン-1-オキシル類は、塩素化炭化水素類が分解し問題化する箇所が存在するように、その問題箇所あるいは問題箇所の上流部に添加する。例えば、一般に塩素化炭化水素類は蒸留塔内で分解しやすいため、蒸留塔の原料供給ライン及び蒸留塔の塔頂部最上段近くに添加するのが好適である。

【0019】また、塩素化炭化水素類の貯蔵中の分解を抑制するためには、塩素化炭化水素類を貯蔵する前にピ

ペリジン-1-オキシル類を添加する。

【0020】本発明のペリジン-1-オキシル類を用いて塩素化炭化水素類の分解を抑制する際に、本発明の効果を損なわない範囲において他の既知の分解抑制剤、ラジカル重合禁止剤との併用を妨げるものではない。

【0021】本発明のペリジン-1-オキシル類の塩素化炭化水素類に対する分解抑制の作用機構は、塩素化炭化水素類の分解がラジカル連鎖反応によって進行すると考えられていることから、本発明のペリジン-1-オキシル類化合物の分子内に宿るフリーラジカル部分が分解のラジカル連鎖を好適に停止させると推定される。一般にラジカルに作用し、ラジカル連鎖を停止させる化合物は、ラジカル重合禁止剤として数多く知られているものがあるが、その代表的な化合物は後記実施例において併せて示した比較例から明らかな如く若干の分解抑制効果しか奏せず、本発明のペリジン-1-オキシル類の効果が著しく高いのは驚くべきことである。

【0022】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で使用した略記はそれぞれ下記の化合物を示す。

【0023】〔実施例に用いた化合物〕

TEMPO: 2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジン-1-オキシル

HTEMPO: 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒ

トロキシペリジン-1-オキシル

AcTEMP: 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシペリジン-1-オキシル

DAHMHSUDO: 1, 9-ジアザ-2, 2, 8, 8, 10, 10-ヘキサメチル-4-ヒドロキシスピロ[5・5]-ウンデカン-1, 9-ジオキシル

BTEMPOSAT: ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ペリジル)-N, N-ジオキシルセバケート

【0024】〔比較例に用いた化合物〕

NSP: p-ニトロソフェノール

TBC: p-ターシャリー・ブチル・カテコール

HTEMP: 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシペリジン

【0025】〔テスト条件〕還流装置付き500mLフラスコに、1, 1, 1-トリクロルエタン300mLを入れ、ここに塩化第二鉄0.5gおよびペリジン-1-オキシル類を所定量添加した。1時間加熱還流後、内容液を採取して、ガスクロマトグラフにより塩化ビニリデンの生成率を求めた。1, 1, 1-トリクロルエタンは分解すると塩化ビニリデンと塩化水素になることから、塩化ビニリデンの生成率をもって、1, 1, 1-トリクロルエタンの分解率とした。

【0026】

〔数1〕

$$\text{分解抑制率 (\%)} = \frac{\left( \begin{array}{c} \text{薬品無添加時の} \\ \text{塩化ビニリデン生成率} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{薬品添加時の} \\ \text{塩化ビニリデン生成率} \end{array} \right)}{\left( \begin{array}{c} \text{薬品無添加時の塩化ビニリデン生成率} \end{array} \right)} \times 100$$

【0027】結果は表1に示したとおりで、本発明のペリジン-1-オキシル類の添加により1, 1, 1-トリクロルエタンの分解が効果的に抑制されたことがわか

る。

【0028】

〔表1〕

	化 合 物	添加量* (ppm)	塩化ビニリデン 生成率 (%)	分解抑制率 (%)
実 施 例	1 TEMPO	5	5.9	67
	2 TEMPO	10	2.9	84
	3 TEMPO	100	0.2	99
	4 HTEMPO	5	7.5	58
	5 HTEMPO	10	4.5	75
	6 AcTEMP	10	5.0	72
	7 DAHMHSUDO	10	5.7	68
	8 BTEMPOSAT	10	7.9	56
	9 TEMPO	5		
比 較 例	HTEMPO	5	3.6	80
	1 無添加 (ブランク)	—	18.0	(基準)
	2 NSP	100	16.7	7
	3 TBC	100	17.6	2
	4 HTEMP	100	15.1	16

注: \*…添加量は1, 1, 1-トリクロルエタンに対する重量ppmである。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、塩素化炭化水素類の蒸留・精製、貯蔵の際の分解を効率よ

く抑制することができ、塩素化炭化水素類の純度を高め、工程の安定化、装置の安全運転を容易にすることができる。